

## 低濃度溶液に対応した貴金属回収プロセスの開発 (2)

鈴木昌資\* 灘野朋美\* 亀ヶ谷洋一\*\* 成田弘一\*\*\* 田中幹也\*\*\*

## Recovery of Precious Metals from Diluted Solution(2)

SUZUKI Masashi\*, NADANO Tomomi\*, KAMEGAYA Youichi\*\*,  
NARITA Hirokazu\*\*\*, TANAKA Mikiya\*\*\*

抄録

溶媒含浸繊維法を利用し、金属混合溶液中のパラジウムの回収実験を行った。溶液のスケールアップに対応するため、吸着・溶離試験における攪拌速度等の各条件について、その影響を評価した。また、従来の抽出剤をベースに他の抽出剤を混合した混合型抽出剤を数種類調製して試験を行い、その特性から最も適したものを選定した。さらに、この抽出剤について、耐久試験等を行ったところ、従来の抽出剤の半分の吸着・溶離時間で同等の結果が得られた。

キーワード：溶媒含浸繊維，カボック，抽出剤，貴金属，パラジウム，吸着，溶離

## 1 はじめに

貴金属は、産地の偏在や産出国の輸出規制等<sup>1)</sup>に加えて、用途需要の増加により、一時、価格が世界的に高騰し、輸入が困難になっていた。現在は、以前に比べて落ち着いている感があるが、今後とも十分な供給が保証されているわけではない。また、国内では、毎年大量の電子機器が廃棄されており、この中には多くの貴金属が含まれていることから、現在、ここからの安価かつ高効率な金属リサイクル技術の確立が急務となっている。

リサイクル工程における高濃度溶液からの金属分離には溶媒抽出法が広く利用されている。また、低濃度域からの回収にはイオン交換法など様々な方法が用いられているが、いずれも高コストや高環境負荷等の問題点が存在する。よって、本研究では、溶媒含浸繊維法による金属回収法を検討した。これ

は、疎水性金属分離試薬（抽出剤）を親油性繊維に含浸させて金属吸着材（SIF）として用いる方法である。溶媒抽出法に比べ有機溶剤の使用量が少なく、回収速度が大きいという利点があり<sup>2),3)</sup>、低濃度金属溶液からの金属回収に適している。

昨年度までの研究において、抽出剤を含浸させる繊維の決定、本法の適用濃度範囲の拡大、抽出剤の選択及び繊維への含浸機構の解明等を行った<sup>4),5)</sup>。本年度は、本法の実用化を視野に入れ、溶液のスケールアップを図り、さらに、2種類の抽出剤を混合した混合型抽出剤を調製し、その吸着・溶離における能力及び特性を検証した。

## 2 実験方法

## 2.1 基材及び試薬等

使用した基材及び試薬等は、次のとおりである。

- ・溶媒含浸用繊維  
カボック繊維（カクイ(株)製オイルキャッチャー）
- ・抽出剤  
ジ-*n*-ヘキシルスルフィド（DHS）

\* 化学・環境技術部

\*\* 石福金属興業株式会社

\*\*\* 独立行政法人産業技術総合研究所

*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコー  
ルアミド (MOTDGA)

*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-3-チアペンタンアミド  
(DO3TPA)

・試験溶液

試験溶液の組成を表1に示す。溶液Aは、含有する金属が同じ濃度 (200 mg/L) となるように、それぞれ所定の量の金属化合物を塩酸に溶解した後、酸濃度を調製した。また、廃液Aは、実際の工程廃液である。

表1 試験溶液の組成

|     | 酸濃度   | Pd 濃度    | その他の含有金属             |
|-----|-------|----------|----------------------|
| 溶液A | 1~6 M | 200 mg/L | Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Rh,Pt |
| 廃液A | 1 M   | 300 mg/L | Cu,Rh,Pt             |

2.2 含浸繊維の調製

メタノールで洗浄後、60℃で一晩乾燥させた基材に所定量の抽出剤を滴下して含浸した。

2.3 吸着・溶離試験

使用した液量により、以下の方法で試験を行った。また、ろ液の金属濃度はICP-AESで測定した。

・液量 10 mL での試験

50 mL 栓付き三角フラスコに含浸繊維を入れ、これに試験溶液 (吸着試験) もしくはアンモニア水 (溶離試験) を 10 mL 加え、恒温振とう器で 25℃、140 rpm にて振とうし、自然ろ過した。

・液量 100 mL での試験

200 mL ビーカーに試験溶液 (吸着試験) もしくはアンモニア水 (溶離試験) を 100 mL 加え、これに含浸繊維を浸し、室温にてマグネチックスターラーで攪拌し、自然ろ過した。なお、試験中はビーカーをポリ塩化ビニリデンフィルムで覆い、溶液の蒸発・減少を防いだ。

3 結果及び考察

3.1 溶液のスケールアップ

溶液のスケールアップを考慮し、シート状の含浸繊維におけるセッティング、攪拌速度、繊維のスリット及び試験時間について、それぞれ吸着・溶離に対する影響を検証するため、次の条件 (表2) で試験を行った。その結果を図1に示す。

・試験溶液

廃液A (吸着試験) 及びアンモニア水 (溶離試験) それぞれ 100 mL

・含浸繊維

基材 (5 cm×5 cm) に DHS4.5 mL を含浸

・条件1: 繊維のセッティング

試験溶液について、その水上または水中

・条件2: 攪拌速度

50 rpm または 100 rpm

・条件3: 繊維のスリット

繊維の切込み (5 mm~1 cm 間隔) の有無

・条件4: 試験時間

吸着試験及び溶離試験ともそれぞれ 2 h または 5 h

表2 試料における試験条件

| 試料   | 条件1 | 条件2     | 条件3 | 条件4 |
|------|-----|---------|-----|-----|
| No.1 | 水上  | 50 rpm  | 無し  | 2 h |
| No.2 | 水中  | 〃       | 〃   | 〃   |
| No.3 | 〃   | 100 rpm | 〃   | 〃   |
| No.4 | 〃   | 50 rpm  | 有り  | 〃   |
| No.5 | 〃   | 100 rpm | 〃   | 〃   |
| No.6 | 〃   | 〃       | 〃   | 5 h |

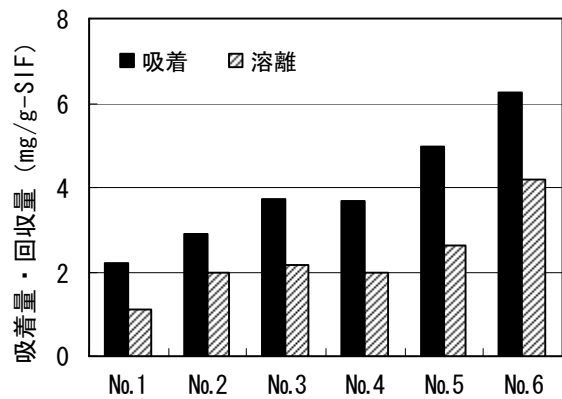


図1 吸着・溶離試験結果

繊維を水上に浮かせると、接触面積が半減し、効率が非常に悪い。攪拌速度及び繊維のスリットの有無が、特に吸着能力に大きな影響を及ぼすことが認められた。また、繊維がシート状になり接触面積が低下したことから、試験溶液が 10 mL の場合よりも長時間の処理が必要であった。

これらの結果に基づき、以後の 100 mL での試験における繊維のセッティング、攪拌速度及び繊維のスリットを次のように設定した。

・繊維のセッティング

試験溶液について、その水中

・攪拌速度

100 rpm

・繊維のスリット

有り

次に、含浸繊維の耐久性を評価するため、次の条件での吸着・溶離試験を10回繰り返した。なお、各回の吸着試験後に溶液中に剥離した抽出剤を別の繊維で吸着させ、試験終了後に使用した含浸繊維及びこの繊維をそれぞれ分解・溶液化し、各々の繊維中のパラジウムの含有量を測定した。その結果を図2及び表3に示す。

・試験溶液

廃液A（吸着試験）及びアンモニア水（溶離試験）それぞれ100 mL

・含浸繊維

基材（5 cm×5 cm）にDHS4.5 mLを含浸

・試験時間

吸着試験及び溶離試験ともそれぞれ4 h

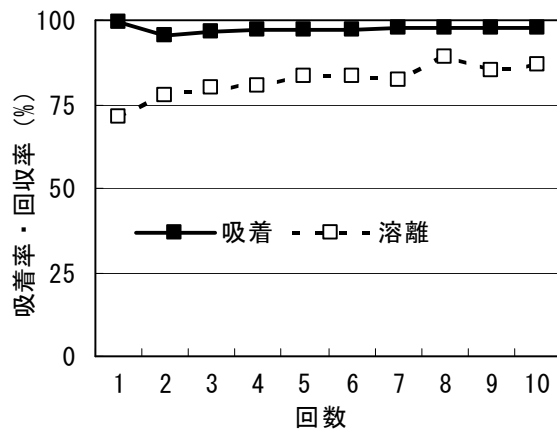


図2 連続吸着・溶離試験結果

表3 吸着率及び回収率

|               | 吸着率   | 回収率   |
|---------------|-------|-------|
| ①：試験10回の合計    | 97.4% | 82.0% |
| ②：①+含浸繊維の残留分  | —     | 82.7% |
| ③：②+剥離抽出剤の含有分 | —     | 85.5% |

10回の試験で吸着率97%、回収率82%と良好な結果が得られた。しかし、試験終了後の含浸繊維及び剥離した抽出剤それぞれに含有するパラジウムを加えても、回収率は85%程度に留まった。

3.2 混合型抽出剤

DHSは、パラジウムに対して高い選択吸着性を有するが、吸着及び溶離における速度が小さい。そこで、パラジウムに対し大きな吸着速度を有するチオジグリコールアミドのMOTDGA及びモノアミドのDO3TPA<sup>®</sup>をそれぞれDHSに混合した混合型抽出剤を3種類ずつ調製した。この抽出剤の吸着・溶離における能力及び特性を検証するため、次の条件（表4）で試験を行った。その結果を図3に示す。

・試験溶液

酸濃度1 Mの溶液A（吸着試験）及びアンモニア水（溶離試験）それぞれ10 mL

・抽出剤

DHS+MOTDGA または DHS+DO3TPA で、その混合率は、それぞれ10、20及び30 mol%

・DHS+MOTDGA

10 mol%：DHS 1.0g+MOTDGA 0.20g

20 mol%：DHS 1.0g+MOTDGA 0.40g

30 mol%：DHS 1.0g+MOTDGA 0.60g

・DHS+DO3TPA

10 mol%：DHS 1.0g+DO3TPA 0.17g

20 mol%：DHS 1.0g+DO3TPA 0.34g

30 mol%：DHS 1.0g+DO3TPA 0.51g

・DHS、MOTDGA 及び DO3TPA（単独使用）

・含浸繊維

基材（5 mm×5 mm）に抽出剤0.1 mLを含浸

・試験時間

吸着試験及び溶離試験ともそれぞれ1 h

表4 それぞれの試料における使用抽出剤

| 試料   | 種別 | 抽出剤        | 混合率     |
|------|----|------------|---------|
| No.1 | 混合 | DHS+MOTDGA | 10 mol% |
| No.2 | 〃  | 〃          | 20 mol% |
| No.3 | 〃  | 〃          | 30 mol% |
| No.4 | 〃  | DHS+DO3TPA | 10 mol% |
| No.5 | 〃  | 〃          | 20 mol% |
| No.6 | 〃  | 〃          | 30 mol% |
| No.7 | 単独 | DHS        | —       |
| No.8 | 〃  | MOTDGA     | —       |
| No.9 | 〃  | DO3TPA     | —       |

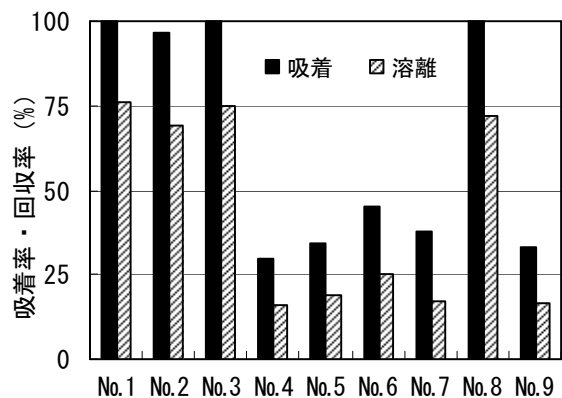


図3 各抽出剤における吸着・溶離試験結果

吸着・溶離速度が大きいのは、DHS+MOTDGA 及び MOTDGA であったが、後者は白金の吸着・溶離がみられたことから、パラジウムの選択的な回収を考慮すると、前者が最適であると考えられる。なお、DHS+DO3TPA は、混合率による能力の差がみられたが、DHS+MOTDGA では、ほとんどみられなかったことから、以降の試験では、DHS+MOTDGA:10 mol%を混合型抽出剤として使用した。

次に、溶液の酸濃度に対する混合型抽出剤の吸着特性の変化を確認するため、次の条件で試験を行った。その結果を図4に示す。

・試験溶液

酸濃度 1~6 M の溶液 A それぞれ 10 mL

・含浸繊維

基材 (5 mm×5 mm) に混合型抽出剤 0.1 mL を含浸

・試験時間

吸着試験 1 h

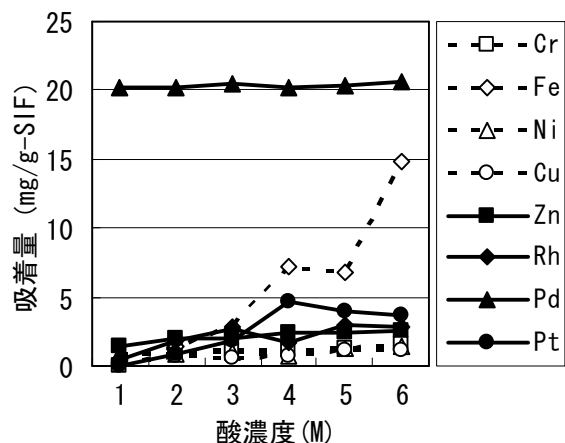


図4 酸濃度による吸着量の変化

パラジウムについては、どの酸濃度でも高い吸着性が確認できた。他の金属については、酸濃度の上昇に伴い吸着性も高くなり、特に鉄においては、4M から大幅な上昇がみられた。よって、パラジウムの選択的な吸着を行う際には、溶液の酸濃度を 3M 以下にする必要がある。

また、含浸繊維の耐久性を評価するため、次の条件での吸着・溶離試験を 10 回繰り返した。その結果を図5に示す。

・試験溶液

廃液 A (吸着試験) 及びアンモニア水 (溶離試験) それぞれ 100 mL

・含浸繊維

基材 (5 cm×5 cm) に混合型抽出剤 4.5 mL を含浸

・試験時間

吸着試験及び溶離試験ともそれぞれ 2 h

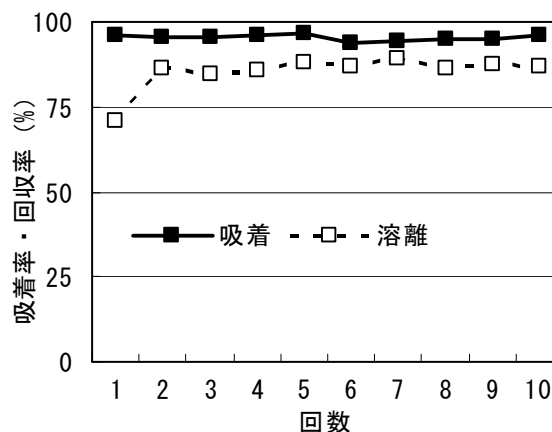


図5 連続吸着・溶離試験結果

DHS 単独使用の場合とほぼ同等の結果が得られた。吸着・溶離時間がそれぞれ半分であることを考慮すると、非常に高い吸着・溶離性を有することが確認された。

4 まとめ

・溶液のスケールアップ

本研究の結果、シート状の含浸繊維を使用した場合でも、そのセッティング等を工夫することによって溶液との接触面積が確保できれば、本法での溶液のスケールアップは、十分可能であると考えられる。

・混合型抽出剤

パラジウムの抽出において一般的に使用されている DHS にチオジグリコールアミドの MOTDGA を少量混合することにより、DHS の高い選択吸着性と MOTDGA の大きな吸着・溶離速度という両者の長所を併せ持つ抽出剤が得られた。

なお、今回は MOTDGA 及び DO3TPA の 2 種類について、DHS をベースとした混合型抽出剤を調製し試験を行った。今後、他の抽出剤についても、能力・特性の違う混合型抽出剤が得られれば、より効率の高い貴金属の分離・回収が可能になるものと考えられる。

参考文献

- 1) 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス, (2007)172
- 2) H. T. Huynh, M. Tanaka: Removal of Heavy Metals (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) from Aqueous Nitrate Medium with Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid-Impregnated Kapok Fiber, Ind. Eng. Chem. Res. , **42**, 17(2003)4050
- 3) H. T. Huynh, M. Tanaka: Removal of Nickel from Electroless Nickel Plating Rinse Water with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid-Impregnated Supports, Solvent Extr. Ion Exch. , **21**, (2003) 291
- 4) 鈴木昌資, 灘野朋美, 成田弘一, 田中幹也 : 溶媒含浸法を利用した有用金属回収技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **5**, (2007)10
- 5) 鈴木昌資, 灘野朋美, 亀ヶ谷洋一, 成田弘一, 田中幹也 : 低濃度溶液に対応した貴金属回収プロセスの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)5